

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：23201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400469

研究課題名(和文)北陸山岳域での硫酸エアロゾル生成量評価を目的とした回転翼航空機による上空大気観測

研究課題名(英文) Observations of the high-altitude atmosphere using a helicopter for the purpose of the evaluation of the formation of sulfate aerosols at a mountainous site in Hokuriku district

研究代表者

渡辺 幸一 (Watanabe, Koichi)

富山県立大学・工学部・教授

研究者番号：70352789

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：北陸山岳域における硫酸エアロゾル生成量を評価するため、富山県射水市上空においてヘリコプターを利用し、微量気体成分の測定を行った。過酸化物は、試料採取後5～10分以内に実験室の高速液体クロマトグラフで分析を行った。過酸化水素濃度は地表付近で濃度が低く、高度6,000～8,000 ftで極大となった。2013年8月はアジア大陸からの大気汚染の影響を大きく受けており、過酸化物が非常に高濃度であった。夏期においては上空では二酸化硫黄に対して過酸化水素濃度の方が高く、液相での二酸化硫黄の潜在的な酸化能力が大きいといえる。一方、寒候期では雲内での二酸化硫黄の酸化が抑制されていると考えられる。

研究成果の概要(英文)：To elucidate the formation of sulfate aerosols at a mountainous site in Hokuriku district, the concentrations of trace gases over Imizu City, Toyama, Japan were measured during in summer as well as early spring using a helicopter. The concentrations of hydroperoxides were analyzed by a high performance liquid chromatography system within 5-10 minutes after the sampling. The hydrogen peroxide concentration was lowest at the surface, and the highest concentration was detected at altitudes of 6,000 and 8,000 ft. Significantly high concentrations of hydroperoxides were observed in August 2013 when air pollutants were transported from China. The concentration of hydrogen peroxide was higher than that of sulfur dioxide above 4,000 ft where the potential capacity of sulfur dioxide oxidation in the aqueous phase is large in summer. On the other hand, hydrogen peroxide was mostly lower than sulfur dioxide in the early spring. SO₂ oxidation in cloud water may be suppressed during cold seasons.

研究分野：大気物理化学

キーワード：過酸化水素 二酸化硫黄 硫酸エアロゾル ヘリコプター 大気汚染 山岳

1. 研究開始当初の背景

硫酸塩粒子のようなエアロゾル粒子は負の放射強制力を持ち、気候を大きくコントロールしている。また、硫酸塩粒子は大きな社会問題となっているPM_{2.5}の主要成分でもある。硫酸エアロゾルは二酸化硫黄の酸化によって生成されるが、気相中での酸化反応は遅いため、雲内での液相酸化が非常に重要である。ここで、酸化剤である過酸化水素、有機過酸化水素、有機過酸化水素の存在量が非常に重要な意味を持ち、不足する場合には液相酸化が妨げられることとなる。

中部日本の日本海側に位置する北陸山岳域には多量の越境汚染物質が輸送され、越境汚染を運ぶ西風が山岳へ衝突することにより雲を形成し、硫酸を生成する「化学工場」となる。雲の消滅後には大気中に多量の硫酸エアロゾルを供給することとなるため、北陸山岳域は世界有数の硫酸エアロゾル生成域であると考えられる。しかしながら、このような硫酸エアロゾル生成・供給過程は、現在の大気化学・気候モデルにはまだ組み込まれていないのが現状である。そのため、立山の風上側において上空大気中の過酸化水素や二酸化硫黄などの観測が重要となる。

2. 研究の目的

世界最大の二酸化硫黄排出国である中国の風下側に位置する日本海沿岸域には多量の越境汚染物質が輸送され、気候システムを大きくコントロールしている硫酸エアロゾルの世界有数の生成域となっている。硫酸生成過程や大気中への硫酸エアロゾル供給を定量的に評価するため、関連物質と共に上空での過酸化水素測定が非常に重要となるが、アジア大陸の風下側となる地域での高精度の過酸化水素・有機過酸化水素の測定、鉛直プロファイル観測は(著者らの数例の観測以外に)皆無に等しい。

過酸化水素や有機過酸化水素(メチルヒドロペルオキシド等)のような物質は、捕集液中にサンプル採取後、速やかに高速液体クロマトグラフ法で化学分析する必要があるが、従来の固定翼航空機観測では信頼できるデータを得ることが不可能である。本研究では、小型ヘリコプターを利用した新しい大気観測を展開し、立山の風上側に位置する富山県射水市において上空大気中の過酸化水素や関連物質の鉛直プロファイルの測定を行い、北陸山岳域での硫酸エアロゾルの生成について考察する。

3. 研究の方法

(1) 回転翼航空機観測

(有)アドバンスドエアー社保有のR44型小型ヘリコプター(4人乗り)を利用して富山県射水市上空の大気観測を実施した。観測フライトは、高度2000 ft(600 m)毎に15分間程度巡回飛行し、最高で高度10000 ft(3000 m)まで上昇した。各高度での10分

間の巡回飛行中に、大気中の過酸化水素をミストチャンバーにより捕集液に採取し、アルデヒド類を市販の専用カートリッジ(オゾンスクラバーを介して)で捕集した。試料大気は、ヘリコプターの機首部よりテフロンチューブで導入した。

過酸化水素は、採取後直ちに分析する必要があるため、各高度での巡回飛行終了後、富山県立大学キャンパス内(富山県射水市)へ低空降下し、過酸化水素を採取した捕集液(ポリ容器へ保管)を学内へ投下させ、速やかにHPLC・ポストカラム蛍光法により分析を行った。サンプル投下後は、直ちに次の計測高度に上昇し、巡回飛行・試料採取を行った。この方法により、上空大気中の過酸化水素を、採取後5~10分以内に分析することができ、過酸化水素の鉛直プロファイルを精度良く測定することが可能となった。

ヘリコプターの後部座席には、オゾン、二酸化硫黄、窒素酸化物測定器およびパーティクルカウンター測定器を設置し、自動計測を行った。ヘリコプターでの飛行は回転翼による気流の乱れは避けられないが、水平巡回飛行中に二酸化硫黄や窒素酸化物濃度の急増やオゾン濃度の急減は一切観測されず、大気成分の測定には全く問題がないことが確認された。

なお、ヘリコプターを利用した上空大気観測は、夏期~初秋期(8,9月)、秋期(10月)および春期(3月)に実施した。

(2) 地上および山岳での観測

ヘリコプターでの観測との比較のために、富山県射水市(富山県立大学内)、石川県能登半島珠洲市、富山県小矢部市山間部および立山においてオゾン、二酸化硫黄、窒素酸化物、エアロゾル粒子などの観測を行った。

4. 研究成果

夏期(あるいは初秋期)のヘリコプター観測によって得られた富山県射水市上空の微量気体成分濃度の鉛直プロファイルを図1に示す。なお、比較のために、図1には本研究期間外に行った観測結果も示している。二酸化硫黄や窒素酸化物のような一次汚染物質は、通常地表付近で濃度が高く、上空で低濃度となったが、大気汚染物質の輸送状況によっては上空で高濃度となる事例も観測された。過酸化水素は上空で高くなる傾向がみられたが、大気境界層の上部で高濃度となることが多かったが、高度2000 ftより上空での濃度変化が小さくなる事例もあった。

高度2000~4000 ftを境に、過酸化水素と二酸化硫黄の濃度関係が逆転し、下層部では二酸化硫黄濃度に対して過酸化水素濃度が低い状態であったが、上層部では過酸化水素濃度の方が高く、暖候期における二酸化硫黄の潜在的な液相酸化能力が十分であるものと考えられる。代表的な有機過酸化水素であるメチルヒドロペルオキシドについても、上空

で高濃度となる傾向がみられた。アルデヒド類については、下層で濃度が高く、上空で低濃度であった。

2013年8月の観測においては、オゾンや過酸化水素濃度が高く、通常夏期の2倍程度であった。2013年の夏期は太平洋高気圧が南西方向へ移動し、西風が卓越しており、アジア大陸からの大気汚染物質が輸送されやすい条件となっていた。夏期の越境汚染による高濃度のオゾンや過酸化水素が生成されていたものと考えられる。

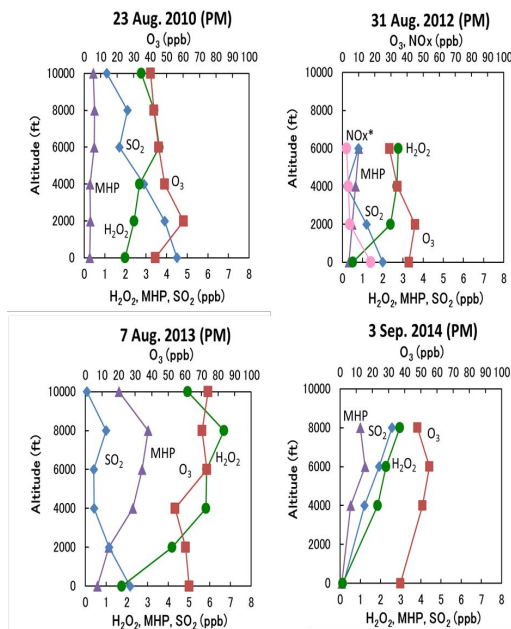


図 1. 夏期の富山県射水市における大気中の過酸化水素 (H_2O_2)、メチルヒドロペルオキシド (MHP)、オゾン (O_3)、二酸化硫黄 (SO_2)、窒素酸化物 (NO_x) の鉛直プロファイル。

図 2 に、ヘリコプターでの観測を行った 2014年3月17日および2015年3月27日における地上天気図および観測地点における気流の輸送経路を表す後方流跡線解析の結果を示す。両日共にアジア大陸からの気塊の影響を受けていたが、2014年3月の事例では、中国の大都市域や工業地帯から輸送されてきており、移動性高気圧に覆われ、大気汚染が拡散しにくい状況であった。一方、2015年3月27日については、気塊が中国東北部から高高度経路で輸送されてきており、越境大気汚染の影響は比較的小さかったものと考えられる。

図 3 に、2014年3月17日および2015年3月27日における富山県射水市上空の微量気体成分濃度および気象データの鉛直プロファイルを示す。2015年3月27日は高高度から輸送されていたため相対湿度や露点温度が低かった。

2014年3月17日は上空でオゾンや二酸化硫黄が非常に高く、高濃度の大気汚染が中国より輸送されていたことが示唆される。高度

8000 ft において (通常地上においても稀な) 11 ppb もの二酸化硫黄が観測された。

過酸化水素濃度は夏期の観測値と比べ低濃度であり 1 ppb 以下であった。特に激しい大気汚染が観測された 2014年3月17日にオゾンが高濃度であるにも関わらず過酸化水素濃度は 0.2 ppb 以下と非常に低濃度であった。(図示していないが) 2016年3月30日にも観測を実施しており、このときも越境大気汚染の影響が比較的大きく、過酸化水素濃度は低濃度であった。夏期とは異なり、寒候期では越境大気汚染時に過酸化水素濃度が低くなるものと考えられる。光化学反応が抑制される寒候期においては過酸化水素生成を抑える窒素酸化物も多量に輸送されてくるためと考えられる。

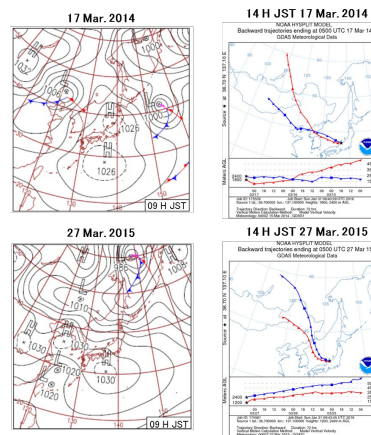


図 2. 2014年3月17日および2015年3月27日における地上天気図および後方流跡線解析の結果。

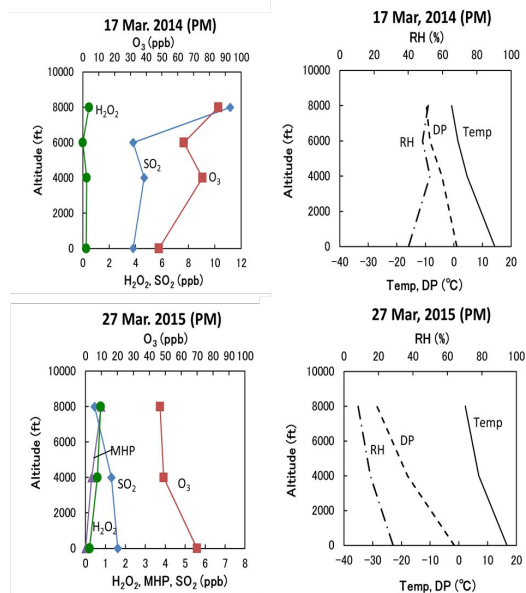


図 3. 2014年3月17日および2015年3月27日の富山県射水市における大気中の過酸化水素 (H_2O_2)、メチルヒドロペルオキシド (MHP)、オゾン (O_3)、二酸化硫黄 (SO_2)、気温、露点、相対湿度の鉛直プロファイル。

3月のいずれの観測においても上空の過酸化水素濃度は二酸化硫黄濃度よりも低く、液相での二酸化硫黄の酸化が抑制されているものと考えられる。二酸化硫黄の輸送量の増加よりも過酸化水素濃度の増加の方が、立山など北陸山岳域での雲水の酸性化や硫酸エアロゾル生成を促進されるものと考えられる。一方、過酸化水素が十分に存在する暖候期においては二酸化硫黄濃度の増加が直接的に硫酸エアロゾルの生成を促進させると考えられる。

富山県射水市、能登半島先端部の珠洲市、小矢部市山間部および立山において微量気体成分やエアロゾル粒子の観測を行った結果、珠洲市のような周辺に大気汚染源がほとんどない地域においても高濃度の二酸化硫黄や硫酸エアロゾルが観測され、特に中国東北部からの大気汚染の影響が大きいことが明らかとなった。秋期から冬期には硫酸へ酸化されていない二酸化硫黄濃度も高く、山岳域などにおける液相酸化が硫酸エアロゾル生成に重要である可能性が示唆された。また、越境大気汚染だけでなく、暖候期には桜島の噴煙の影響が無視できないことも明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計10件)

1. Watanabe, K. and Honoki, H., Measurements of aerosol number concentrations and rainwater chemistry at Mt. Tateyama, near the coast of the Japan Sea in Central Japan: on the influence of high-elevation Asian dust particles in autumn, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 70, 115-129. (2013) 査読有
2. 渡辺幸一, 曹仁秋, 成瀬功, 石田幸恵, 上原佳敏, 朴木英治, サルフェイトモニターによる富山県の平野部および山岳域における硫酸塩粒子の計測, エアロゾル研究, 28, 140-149. (2013) 査読有
3. 芹川裕加, 渡辺幸一, 川上智規, 三宅隆之, 立山における大気中ガス状水銀の長距離輸送の観測, エコテクノロジー研究, 17, 51-55. (2013) 査読有
4. 渡辺幸一, 山崎暢浩, 水落亮佑, 岩本洋子, 松木篤, 定永靖宗, 坂東博, 岩坂泰信, 2012年7月下旬の能登半島珠洲市で観測された高濃度の二酸化硫黄および硫酸塩粒子: 桜島の噴煙の影響について, 天気, 62, 201-208. (2015) 査読有
5. Watanabe, K., Hirai, T. and Kawada, K., Ratios of Mg^{2+}/Na^+ in the snow cover at Murododaira, Mt. Tateyama, Japan: On the possibility of an indicator of chemical leaching, *Bulletin of Glaciological*

- Research, 33, 1-5. (2015) 査読有
6. Uehara, Y., Kume, A., Chiwa, M., Honoki, H., Zhang, J. and Watanabe, K., Atmospheric deposition and interactions with *Pinus pumila* regal canopy on Mt. Tateyama in the Northern Japanese Alps, Arctic, Antarctic, and Alpine Research, 47, No.2, pp.389-399. (2015) 査読有
 7. 朝日裕也, 牧輝弥, 石川輝, 松永智樹, 渡辺幸一, 青木一真, 堀内周, 長谷川浩, 岩坂泰信, アジア大陸起源の越境エアロゾルが貧栄養海域微生物に及ぼす生態学的影響の解明: 太平洋沖合の海水を用いた洋上培養実験, 日本海学会誌, 70, 28-40. (2016) 査読有
 8. Iwamoto, Y., Kinouchi, K., Watanabe, K., Yamazaki, N. and Matsuki, A., Simultaneous measurement of CCN activity and chemical composition of fine-mode aerosols at Noto Peninsula, Japan, in autumn 2012, *Aerosol and Air Quality Research*, 16, (2016) in press 査読有
 9. 渡辺幸一, 平井泰貴, 中川佳祐, 小川厚次, 上原佳敏, 朴木英治, 島田互, 青木一真, 川田邦夫, 弥陀ヶ原火山の噴気活動による立山・室堂平の積雪化学への影響について, 雪氷, (2016) 受理 査読有
 10. Watanabe, K., Yachi, C., Nishibe, M., Michigami, S., Saito, Y., Eda, N., Yamazaki, N. and Hirai, T., Measurements of atmospheric hydroperoxides over a rural site in central Japan during summers using a helicopter, *Atmospheric Environment*, (2016) accepted 査読有

[学会発表](計16件)

1. Watanabe, K., Michigami, S., Saito, Y., Nishimoto, D., Ishita, S., Ogawa, K., Iwama, S. and Eda, N., Measurements of atmospheric hydroperoxides over a suburban area in Japan using a helicopter: Evaluation of SO_2 Oxidation capacity in fog/cloud water at a high-elevation, 6th International Conference on Fog, Fog collection and Dew, 2013. 6 (Yokohama)
2. Watanabe, K., Nishimoto, D., Ishita, S., Iwama, S., Uehara, Y. and Honoki, H., Fog and dew water chemistry at Mt. Tateyama, Japan, 6th International Conference on Fog, Fog collection and Dew, 2013. 6 (Yokohama)
3. 渡辺幸一, 朴木英治, 岩本洋子, 松木篤, サルフェイトモニターを利用した北陸地方における硫酸塩粒子の計測, 第54回大気環境学会年会, 2013. 9 (新潟)
4. 渡辺幸一, 矢地千奈津, 平井泰貴, 水落亮佑, 山崎暢浩, 道上芹奈, ヘリコプターを利用した富山県上空の微量気体成分

- の観測 過酸化水素濃度の測定 , 第 19 回
大気化学討論会, 2013. 11 (七尾)
5. Watanabe, K., Yamazaki, N., Mizuochi, R., Iwamoto, Y. and Matsuki, A., Measurements of sulfate particles in the Hokuriku District, Japan Sea Side in Central Japan, Asia Oceania Geosciences Society 11th Annual Meeting, 2014. 7 (Sapporo)
 6. Yachi, C., Watanabe, K., Hirai, T., Mizuochi, R. and Yamazaki, N., Measurements of Vertical Profiles of Atmospheric Hydroperoxides Over Toyama, Japan Using a Helicopter, Asia Oceania Geosciences Society 11th Annual Meeting, 2014. 7 (Sapporo)
 7. 渡辺幸一, 矢地千奈津, 平井泰貴, 山崎暢浩, 上原佳敏, 朴木英治, 山岳および回転翼航空機を利用した北陸地方の大気環境観測, 2014 年度日本地球化学会年会, 2014. 9 (富山)
 8. 渡辺幸一, 平井泰貴, 矢地千奈津, 山崎暢浩, 島田互, 青木一真, 川田邦夫, 山岳積雪中のイオン成分及びアルデヒド類の特徴, 雪氷研究大会 2014・八戸, 2014. 9 (八戸)
 9. Watanabe, K., Hirai, T., Nakagawa, K., Yachi, C. and Yamazaki, N., Measurements of chemical compositions in the snow cover at Mt. Tateyama, Japan, Fourth International Symposium on the Arctic Research (ISAR-4), 2015. 4 (Toyama)
 10. Yachi, C., Watanabe, K., Hirai, T., Yamazaki, N., Nishibe, M., Nakagawa, K., Matsubara, H. and Shioda, N., Measurements of the vertical profiles of atmospheric hydroperoxides over Toyama, Japan using a helicopter, 9th Asian Aerosol Conference, 2015. 6 (Kanazawa)
 11. 矢地千奈津, 渡辺幸一, 宋笑晶, 西部美雪, ヘリコプターを利用した上空大気中の過酸化水素濃度の測定～北陸地方における硫酸エアロゾル生成量の評価～, 第 56 回 大気環境学会年会, 2015. 9 (東京)
 12. 渡辺幸一, 矢地千奈津, 西部美雪, 道上芹奈, 江田奈希紗, 回転翼航空機を利用した富山県上空の過酸化水素濃度の測定, 2015 年度日本地球化学会年会, 2015. 9 (横浜)
 13. Watanabe, K., Hirai, T., Nakagawa, K., Takatsuji, K., Yamazaki, N., Yachi, C., Matsubara, H. and Jin, S., Concentrations of ionic constituents and formaldehyde in snow cover at Murododaira, Mt. Tateyama, Japan, 9th International Conference on Acid Deposition (Acid Rain 2015) , 2015.10 (Rochester, NY)
 14. Watanabe, K., Yachi, C., Nishibe, M.,

- Michigami, S., Saito, Y., Eda, N., Yamazaki, N. and Hirai, T., Measurements of atmospheric hydrogen peroxide over Toyama, Japan using a helicopter, 9th International Conference on Acid Deposition (Acid Rain 2015) , 2015.10 (Rochester, NY)
16. Watanabe, K., Hirai, T., Nakagawa, K., Takatsuji, K., Yamazaki, N., Yachi, C., Matsubara, H. and Jin, S., Concentrations of ionic constituents and formaldehyde in snow cover at Murododaira, Mt. Tateyama, Japan, The 13th international conference on the Atmospheric Sciences and Application to Air Quality, 2015.10 (Kobe)
 16. Watanabe, K., Yachi, C., Nishibe, M., Michigami, S., Saito, Y., Eda, N., Yamazaki, N. and Hirai, T., Measurements of atmospheric hydrogen peroxide over Toyama, Japan using a helicopter, The 13th international conference on the Atmospheric Sciences and Application to Air Quality, 2015.10 (Kobe)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等

6 . 研究組織

- (1) 研究代表者
渡辺 幸一 (WATANABE KOICHI)
富山県立大学・工学部・教授
研究者番号 : 70352789
- (2) 研究分担者
朴木 英治 (HONOKI HIDEHARU)
富山市科学博物館・嘱託職員
研究者番号 : 10373482
佐藤和秀 (SATOW KAZUhide)
長岡工業高等専門学校・名誉教授
研究者番号 : 80113398